

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-106780

(43)Date of publication of application : 22.04.1997

(51)Int.Cl.

H01J 49/44
G01N 23/225
H01J 37/244
H01J 49/26

(21)Application number : 08-132426

(71)Applicant : THERMO INSTR SYST INC

(22)Date of filing : 27.05.1996

(72)Inventor : COXON PETER A
MCINTOSH BRUCE J

(30)Priority

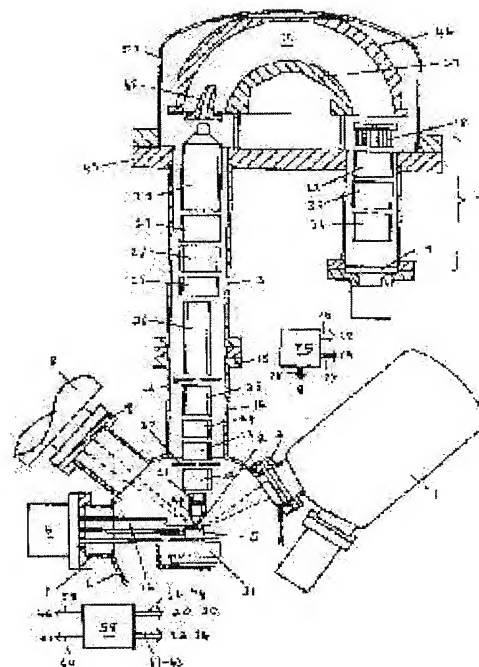
Priority number : 95 9510699 Priority date : 26.05.1995 Priority country : GB

(54) SURFACE ANALYZING APPARATUS AND METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an apparatus and a method to analyze the surface of a sample by the technology of electron energy spectroscopy and a secondary ion flying time mass spectrometry.

SOLUTION: This apparatus is a practically an electron energy analyzer 14 having typical hemispherical electrodes 46, 67 to be used for electron energy spectroscopy. Or, the apparatus is a flying time mass spectrometer for which the same energy analyzer is used as an ion analyzer in combination with a linear drift region for the technology of secondary ion flying mass spectrometry and of which a primary ion beam gun 8 has at least a first order time focusing characteristic. In this way, the energy analyzer 14 is used for both technologies, so that the combined apparatus can be provided extremely inexpensively as compared with a conventional combined apparatus consisting of different analyzers for two technologies.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-106780

(43)公開日 平成9年(1997)4月22日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J 49/44			H 0 1 J 49/44	
G 0 1 N 23/225			G 0 1 N 23/225	
H 0 1 J 37/244			H 0 1 J 37/244	
49/26			49/26	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平8-132426

(22)出願日 平成8年(1996)5月27日

(31)優先権主張番号 9 5 1 0 6 9 9 : 3

(32)優先日 1995年5月26日

(33)優先権主張国 イギリス (G B)

(71)出願人 596074100

サーモ インストルメント システムズ
アイエヌシー

アメリカ合衆国 カリフォルニア州

94089, サニーベール, ハマーウッド ア
ベニュー 1275

(72)発明者 ピーター アラン コクソン

イギリス ティーエヌ22 4ジェーエス

イースト サセックス パクステッド セ

ント, ラファエルズ ヒース ハウス

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

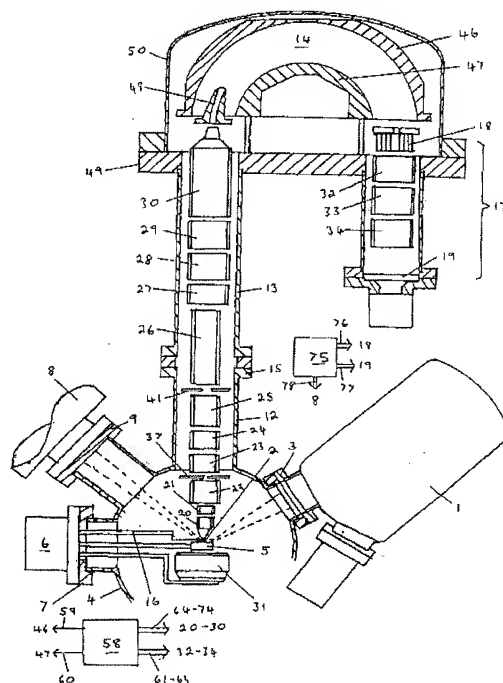
(54)【発明の名称】 表面分析装置および方法

(57)【要約】

【課題】 電子エネルギー分光法および二次イオン飛行時間型質量分析法の技術によって試料表面を解析するための装置および方法を提供する。

【解決手段】 前者の技術のために、本発明は、典型的には半球状電極(46, 67)を有する、実質的に従来の電子エネルギー解析器(14)である。本発明は、後者の技術のために、同一のエネルギー解析器がイオン解析器として、直線ドリフト領域(図3の53, 54)と共同して用いられ、一次イオンビームガン(8)が、少なくとも第一オーダー時間集束特性を有する飛行時間型質量分析計である。

【効果】 両方の技術にエネルギー解析器(14)を用いることにより、この組合せ装置は、2つの技術のための異なる解析器からなる従来の組合せ装置と比較して、非常に安価に提供することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】電子分光法および二次イオン質量分析法により試料表面を解析する装置であって、

a) 試料を照射し、該試料に表面から電子を放射させる照射手段と；

b) 試料を照射し、該試料から 1 つ以上の二次イオンの集群を発生させ、該集群の各々における二次イオンが初期運動エネルギーの広がりをもつ、照射手段および該二次イオンを電位傾向を通過させて加速する加速手段と；

c) それに衝突する前記電子または前記イオンの数を示す電気信号を生成する荷電粒子検出手段と；

d) 前記試料および前記荷電粒子検出手段の間に設けられる、

1) 少なくとも幾つかの前記電子あるいは前記電位差を通過した後のイオンが進入して方向を変えることなく離脱し、かつ前記集群各々のイオンが、その速度に従って時間的に分離する、直線ドリフト領域；および

2) 荷電粒子が一方から進入しかつ他方向から離脱するとともに、概念上の入口平面および出口平面を備え、該入口平面を通過した電子のエネルギー分散電子画像を該出口平面に形成することができ、そして前記集群の各々において所定の質量／電荷比のイオンはより早いイオンがより長い経路を取り、従ってより長い移動時間を有する、荷電粒子回折手段と；

e) 少なくとも電子が伝播する場合に、電子が放射される表面の少なくとも一部の荷電粒子画像が前記出口平面に形成されるように、前記直線ドリフト領域の少なくとも 1 つを通過する前記電子あるいは前記イオンを伝播する荷電粒子集束手段と；

f) 前記荷電粒子回折手段および荷電粒子集束手段を構成する電極に電位を供給し、イオンまたは電子を所望されるように伝播する、スイッチ転換可能な電源供給手段と；

g) 前記荷電粒子回折手段および荷電粒子集束手段がイオンを伝播させるときに操作可能であり、前記集群における前記イオンの各々が前記荷電粒子検出手段に移動するのに要した時間を測定し、これによって少なくとも前記表面の一部から放射されたイオンの少なくとも幾つかの質量／電荷比を決定する手段と；

h) 前記荷電粒子回折手段および荷電粒子集束手段が電子を伝播させるときに操作可能であり、所望の範囲のエネルギーを有する電子のみを前記荷電粒子検出手段に到達させ、これによって少なくとも幾つかの電子が前記試料から放射させられるエネルギーを決定する手段と；を備え、

前記直線ドリフト領域を通過する間での、同一の質量対荷電比を有したイオンの分散した初期運動エネルギーによる時間的な分離は、同一の質量／電荷比を有するものの、異なるエネルギーを有するイオンが、異なる経路に

沿った前記荷電粒子回折手段を通過して移動することで要した異なる時間によって相殺され、それによって前記集群の各々における同一の質量対電子比を有するイオンが同時に前記荷電粒子検出器に到達するように配設されることを特徴とする、電子分光法および二次イオン質量分析法により試料表面を解析する装置。

【請求項 2】前記 a)、c)、d)、e)、f) および h) で特定された手段が、電子エネルギー分光計を構成し、前記 b)、c)、d)、e)、f) および g) で特定された手段が、二次イオンの時間集束を提供する二次イオン質量分析計を構成することを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 3】前記荷電粒子集束手段が、前記荷電粒子回折手段の入口平面に、二次イオン画像を形成することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の装置。

【請求項 4】前記荷電粒子回折手段および前記直線ドリフト領域が、これらの物を通過するイオンによって取られる経路の相対長さが、二次イオンの第一オーダー時間集束を得られるように、寸法決めされることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の装置。

【請求項 5】二次イオンを、異なるエネルギーを持って前記荷電粒子回折手段および前記直線ドリフト領域を介して移動させる手段をさらに備え、前記エネルギーが、第一オーダー時間集束を得るように選択されることを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の装置。

【請求項 6】前記荷電粒子回折手段を構成する電極が、荷電粒子回折手段の通過エネルギーを正確に有する荷電粒子がそれに沿って移動する前記電極間の中心軌道の電位が、荷電粒子が前記直線ドリフト領域の少なくとも一部を横断する際の電位と異なるような電位に、電気的にバイアスされることを特徴とする請求項 5 記載の装置。

【請求項 7】請求項 1 の b) の照射手段が、パルス化一次イオンビームガンからなり、エキストラクタ電極が、前記試料と前記荷電粒子集束手段との間に設けられることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の装置。

【請求項 8】前記エキストラクタ電極が、前記荷電粒子回折手段がイオンを伝播する場合に、電気的に接地されることを特徴とする請求項 7 記載の装置。

【請求項 9】前記荷電粒子回折手段が、半球状荷電粒子エネルギー解析器からなることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の装置。

【請求項 10】電子エネルギー分光法および二次イオン質量分析法によって試料表面を解析する方法であって、a) 前記試料が電子分光法で解析される場合、照射により、前記表面から電子を放射させ；

b) 前記試料が二次イオン質量分析法で解析される場合、前記表面から二次イオンの 1 つ以上の集群を発生させ、前記各々の集群を構成する二次イオンは初期運動エネルギーの広がりをもつ、次いで前記各々の集群を構成

10

20

30

40

50

する二次イオンに電位傾向を通過させてこれを加速し；
c) 前記工程 a) または b) で各々発生させた前記電子または前記イオンを、

1) 少なくとも幾つかの前記電子あるいは前記イオンが進入して方向を変えることなく離脱し、かつ前記集群各々のイオンが、その速度に従って時間的に分離する直線ドリフト領域、および

2) 荷電粒子が一方から進入しかつ他方向から離脱するとともに、概念上の入口平面および出口平面を備え、これらは該入口平面を通過した電子のエネルギー分散電子画像を該出口平面に形成することができるように配設され、そして前記集群の各々において所定の質量／電荷比のイオンはより早いイオンがより長い経路を取り、従ってより長い移動時間を有する、荷電粒子回折手段、を介して移動させ；

d) 前記電子およびイオンが少なくとも1つの前記直線ドリフト領域を通過する際に、少なくとも前記電子を集束させて、電子が放射される表面の少なくとも一部の荷電粒子画像が前記入口平面に形成されるようにし；

e) 前記直線ドリフト手段および荷電粒子回折手段を通過した後の電子またはイオンを検出し、それらの個数を示す信号を形成し；

f) 二次イオン質量分析法で試料を解析する場合に、前記集群における前記イオンの少なくとも幾つかが、前記直線ドリフト手段および荷電粒子回折手段を介して前記荷電粒子検出手段に移動するのに要した時間を測定し、これによって少なくとも前記表面の一部から放射されたイオンの少なくとも幾つかの質量／電荷比を決定し；かつ

g) 電子分光法で試料を解析する場合に、所望の範囲のエネルギーを有する電子のみを、前記荷電粒子回折手段を介して前記荷電粒子検出手段に到達させ、これによって少なくとも幾つかの電子が前記試料から放射させられるエネルギーを決定する；ことからなり、

二次イオン質量分析法で試料を解析する場合には、前記直線ドリフト領域を通過する間での、同一の質量対荷電比を有したイオンの分散した初期運動エネルギーによる時間的な分離は、同一の質量／電荷比を有するものの、異なるエネルギーを有するイオンが、異なる経路に沿って前記荷電粒子回折手段を通過して移動することで要した異なる時間によって相殺され、それによって前記集群の各々における同一の質量対電子比を有するイオンは、前記直線ドリフト領域および前記荷電粒子回折手段を介して移動するのに、同一の時間を要することを特徴とする電子エネルギー分光法および二次イオン質量分析法によって試料表面を解析する方法。

【請求項11】直線ドリフト領域および荷電粒子回折手段の相対長さが、二次イオンがこれらの物を介して取る経路の相対長さが第一オーダー時間集束を得られるように、寸法ぎめされることを特徴とする請求項10記載の

方法。

【請求項12】二次イオンを、異なるエネルギーを持って、荷電粒子回折手段および少なくとも一部の直線ドリフト領域を介して移動せしめ、かつこのエネルギーを第一オーダー時間集束が得られるように選択することを特徴とする請求項10記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子分光法および二次イオン質量分析法により、試料の表面の組成を分析する装置に関する。特に、本発明は、二次イオン飛行時間型質量分析計を組み合わせた電子エネルギー分光計、および公知の電子エネルギー分光計を二次イオン質量分析計として使用し得る方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】二次イオン質量分析法および様々な電子分光法（例えば、X線光電子分光法 XPS、化学分析用電子分光法 EXCA、紫外線光電子分光法 USP等）が、固体試料の表面の化学構造を調査するために一般的に用いられている。前者の技術において、一次放射ビームは、試料に衝突し、質量解析器で解析される二次イオンを放出させる。後者の技術では、一次放射ビームは、表面から電子を放出させ、この電子のエネルギーが荷電粒子エネルギー解析器によって測定され、それらが放射される表面の化学的性質に付いての情報をもたらす。

【0003】典型的な二次イオン質量分析計は、扇形磁場、四極子および飛行時間型質量解析器からなるが、飛行時間型解析器は、表面から遊離したイオンのパルスから完全な質量スペクトルを効率よく記録する機能のために、特に興味深い。

【0004】典型的な従来の XPSおよびESCA装置は、表面から放射されたイオンを集めて解析器に伝播する静電レンズまたは磁気レンズとともに、筒状鏡解析器または部分球状エネルギー解析器を備えている。この一般的な部類の装置の説明は、米国特許第4,255,656号およびHughes and Philips, Surface and interface Analysis(1982 vol 4(5) pp 220-260)で見ることができる。多くのこの様な装置は、表面のエネルギー過映像を形成することもできる。SIMSおよびESCA表面解析装置は、両方とも、電子および／またはイオンの放出を起こす手段も設けられている。これは、X線源、電子源、イオン源、UVおよび／またはレーザー光源から構成することができる。また典型的には、両方の装置は、UHVハウジングおよび真空システムが組み込まれ、調査中の表面の汚染を防止している。

【0005】原則的には、パルス化されたイオン源により発生させられるイオンを質量分析する飛行時間型質量分析計は、拔出し(extraction)または加速領域、零電界ドリフト領域およびイオン検出器のみからなる必要があ

る。集群内のイオンの空間的分離が最小であり、これらの運動エネルギーがドリフト管に進入する時点で同一であると仮定すると、イオンは、その質量／荷電比にしたがって時間的に分離され順次検出器に到達するのである。しかしながら、実際には、質量の解像度は、同一の質量／荷電比のイオンを異なる時間に検出器に到達させる結果となる、集群内のイオンの運動エネルギーの広がりによって、著しく減少する。より高速度のイオンに、同一の質量／荷電比を有するより低速度のイオンより長い距離を移動させる時間集束（time-focusing）によ

ってこの問題を小さくすることは公知である。
【0006】この方法は、1968年の米国特許第3,576,992号に説明されており、この特許は、もし正確に寸法合わせすれば、直線ドリフト領域と屈曲ドリフト領域との組合せが時間集束を行なう結果となることを教示している。この特許は、屈曲ドリフト領域が、屈曲構造、典型的には筒状、球状または円環状の静電イオン回折板を有することができることを示唆している。次いで、この概念の多くの変更、例えばPoschenriederの英国特許第1,405,180号(1975)、Gohlkeの米国特許第4,774,408号(1988)、Bakker(Int. Journal Mass Spectrom and Ion Phys., 1971 vol 6 pp 291-5)およびWollnikによる概説(Mass Spectrom. Rev. 1993, vol 12 pp 89-114)が説明されている。

【0007】Rose, OndreyおよびProch(Int. Journal Mass Spectrom. Ion Proc. 1992 vol 113 pp 81-98)は、従来の飛行時間型質量分析計に静電レンズを組み込み、その結果光電子を解析し、かつ飛行時間型質量分析によってイオンの質量を決定できる装置となることを教示している。しかしながら、この装置のイオン／電子源は固体表面ではなく分子ビームであり、レンズはグリッドと荷電粒子軸に沿って設けられた3つの電極とからなる。従って、この装置は、米国特許第3,576,992号で要求されるような効果的な時間集束を得るために必要な屈曲ドリフト領域を提供しない。発明者等の知るかぎりでは、イオンおよび電子が実質的に同一の通路に沿って移動する電子エネルギー解析およびイオン質量分析の両方に用いる装置は報告されていない。

【0008】米国特許第3,576,992号および英国特許第1,405,180号の飛行時間型質量分析計と、ESCAおよびXPSにしばしば用いられる従来の部分球状電子エネルギー解析器とは外見上同一性があるけれども、それらの幾何学的パラメータを決定する荷電粒子光学理論は全く異なることが理解されている。飛行時間型分析計の場合には、屈曲部分の長さに対する直線部分の長さを選択して、時間集束が達成できるようにする必要がある。これに反して、電子エネルギー分光計の場合には、これらの長さは、電子をそのエネルギーに従って分散させるとともに集束させるという解析システムにとっての必要性によって決定される。したがって、飛行時間型質量分析計

に適した装置の寸法は、一般的には、その装置を電子分光計として用いるのには適しておらず、またその逆もそうである。このように、XPS およびESCA等の実験のための電子エネルギー分光計と飛行時間型二次イオン質量分析計とを備える装置は明らかに表面分析において万能な装置であるけれども、両方の技術を組み合わせた装置の報告は、単一の真空ハウジングに設けられた別々の質量および電子エネルギー解析器を教示しているだけである(例えばJahn, Petrat等(J. Vac. Sci. Technol. 1994 vol A12(3) pp671-676)およびSiegbahn(J. Electron. Spectros. Related Phenom. 1990 vol 51 pp 11-31))。

【0009】本発明の目的は、電子分光法および飛行時間型質量分析法の両方を組合せ、かつ別々の質量およびエネルギー解析器の設備を必要としない表面解析装置を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、時間集束飛行時間型質量解析器としても使用可能な部分球状電極荷電粒子エネルギー解析器を備えた表面解析装置を提供することにある。

【0011】本発明の更なる目的は、電子のエネルギー解析を提供でき、あるいは飛行時間型質量解析器のイオン飛行経路を構成し得る単一の静電回折手段をイオンおよび電子が通過する、電子エネルギー分光法および二次イオン質量分析法を組み合わせた表面解析方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】これら目的に鑑み、本発明によれば、電子分光法および二次イオン質量分析法により試料表面を解析する装置であって、

a) 試料を照射し、該試料に表面から電子を放射させる照射手段と；

b) 試料を照射し、該試料から1つ以上の二次イオンの集群を発生させ、該集群の各々における二次イオンが初期運動エネルギーの広がりを有する、照射手段および該二次イオンを電位傾向を通過させて加速する加速手段と；

c) それに衝突する前記電子または前記イオンの数を示す電気信号を生成する荷電粒子検出手段と；

d) 前記試料および前記荷電粒子検出手段の間に設けられる、

1)少なくとも幾つかの前記電子あるいは前記電位差を通過した後のイオンが進入して方向を変えることなく離脱し、かつ前記集群各々のイオンが、その速度に従って時間的に分離する、直線ドリフト領域；および

2)荷電粒子が一方から進入しかつ他方向から離脱するとともに、概念上の入口平面および出口平面を備え、該入口平面を通過した電子のエネルギー分散電子画像を該出口平面に形成することができ、そして前記集群の各々において所定の質量／電荷比のイオンはより早いイオン

がより長い経路を取り、従ってより長い移動時間を有する、荷電粒子回折手段と；

e) 少なくとも電子が伝播する場合に、電子が放射される表面の少なくとも一部の荷電粒子画像が前記出口平面に形成されるように、前記直線ドリフト領域の少なくとも1つを通過する前記電子あるいは前記イオンを伝播する荷電粒子集束手段と；

f) 前記荷電粒子回折手段および荷電粒子集束手段を構成する電極に電位を供給し、イオンまたは電子を所望されるように伝播する、スイッチ転換可能な電源供給手段と；

g) 前記荷電粒子回折手段および荷電粒子集束手段がイオンを伝播させるときに操作可能であり、前記集群における前記イオンの各々が前記荷電粒子検出手段に移動するのに要した時間を測定し、これによって少なくとも前記表面の一部から放射されたイオンの少なくとも幾つかの質量／電荷比を決定する手段と；

h) 前記荷電粒子回折手段および荷電粒子集束手段が電子を伝播させるときに操作可能であり、所望の範囲のエネルギーを有する電子のみを前記荷電粒子検出手段に到達させ、これによって少なくとも幾つかの電子が前記試料から放射させられるエネルギーを決定する手段と；を備え、前記直線ドリフト領域を通過する間での、同一の質量対荷電比を有したイオンの分散した初期運動エネルギーによる時間的な分離は、同一の質量／電荷比を有するものの、異なるエネルギーを有するイオンが、異なる経路に沿って前記荷電粒子回折手段を通過して移動することで要した異なる時間によって相殺され、それによって前記集群の各々における同一の質量対電子比を有するイオンが同時に前記荷電粒子検出器に到達するように配設されることを特徴とする、電子分光法および二次イオン質量分析法により試料表面を解析する装置が提供される。

【0013】本発明は、さらに、電子エネルギー分光法および二次イオン質量分析法によって試料表面を解析する方法を提供し、この方法は、

a) 前記試料が電子分光法で解析される場合、照射により、前記表面から電子を放射させ；

b) 前記試料が二次イオン質量分析法で解析される場合、前記表面から二次イオンの1つ以上の集群を発生させ、前記各々の集群を構成する二次イオンは初期運動エネルギーの広がりを持ち、次いで前記各々の集群を構成する二次イオンに電位傾向を通過させてこれを加速し；

c) 前記工程a) またはb) で各々発生させた前記電子または前記イオンを、

1) 少なくとも幾つかの前記電子あるいは前記イオンが進入して方向を変えることなく離脱し、かつ前記集群各々のイオンが、その速度に従って時間的に分離する直線ドリフト領域、および

2) 荷電粒子が一方向から進入しかつ他方向から離脱する

とともに、概念上の入口平面および出口平面を備え、これらは該入口平面を通過した電子のエネルギー分散電子画像を該出口平面に形成することができるよう配置され、そして前記集群の各々において所定の質量／電荷比のイオンはより早いイオンがより長い経路を取り、従ってより長い移動時間を有する、荷電粒子回折手段、を介して移動させ；

d) 前記電子およびイオンが少なくとも1つの前記直線ドリフト領域を通過する際に、少なくとも前記電子を集束させて、電子が放射される表面の少なくとも一部の荷電粒子画像が前記入口平面に形成されるようにし；

e) 前記直線ドリフト手段および荷電粒子回折手段を通過した後の電子またはイオンを検出し、それらの個数を示す信号を形成し；

f) 二次イオン質量分析法で試料を解析する場合に、前記集群における前記イオンの少なくとも幾つかが、前記直線ドリフト手段および荷電粒子回折手段を介して前記荷電粒子検出手段に移動するのに要した時間を測定し、これによって少なくとも前記表面の一部から放射されたイオンの少なくとも幾つかの質量／電荷比を決定し；かつ

g) 電子分光法で試料を解析する場合に、所望の範囲のエネルギーを有する電子のみを、前記荷電粒子回折手段を介して前記荷電粒子検出手段に到達させ、これによって少なくとも幾つかの電子が前記試料から放射させられるエネルギーを決定する；ことからなり、二次イオン質量分析法で試料を解析する場合には、前記直線ドリフト領域を通過する間での、同一の質量対荷電比を有したイオンの分散した初期運動エネルギーによる時間的な分離は、同一の質量／電荷比を有するものの、異なるエネルギーを有するイオンが、異なる経路に沿って前記荷電粒子回折手段を通過して移動することで要した異なる時間によって相殺され、それによって前記集群の各々における同一の質量対電子比を有するイオンは、前記直線ドリフト領域および前記荷電粒子回折手段を介して移動するのに同一の時間を要するものである。

【0014】本発明の方法は、電子分光法と二次イオン質量分析法とを組み合わせたり、電子およびイオンが同一の荷電粒子回折手段を通過する方法を提供し、したがってこの方法は、従来法と比較して、より簡単で廉価に行なわれる。

【0015】この方法は、時間集束二次イオン質量分析法であり、これを提供する幾つかの態様を包含する。最初に、直線ドリフト領域および荷電粒子回折手段の相対長さは、上記相殺が行なわれるように決定され、この場合には、直線ドリフト領域の電極に供給される電位は、イオンが同一のエネルギーを持ってこの領域に進入しかつ離脱するうなものである。次に、イオンは、異なるエネルギーを持って、荷電粒子回折手段および少なくとも一部の直線ドリフト領域を介して移動させることができ

る。このようにして、ドリフト経路の直線および屈曲部分を介する相対移動時間は、装置の寸法を変更することなしに調節することができる。便利には、これは、荷電粒子回折手段の中央軌道を、イオンが直線ドリフト手段の少なくとも一部を横断するのとは異なる電位に維持することによって達成できる。

【0016】

【発明の実施の形態及び作用・効果】従って、本発明は、組み合わされた表面解析用の電子エネルギー分光計と飛行時間型二次イオン解析器とを提供し、この装置では、電子エネルギー解析器と入力レンズシステムとが、飛行時間型質量解析器のドリフト領域の少なくとも一部としても機能し、それによって別々の質量およびエネルギー解析器を設ける必要がない。飛行時間型モードにおいて、第一オーダー時間集束が提供される。このモードでは、荷電粒子集束手段は、伝播効率を改善するために、荷電粒子回折手段の入口平面に二次イオン画像を形成することに用いることが好ましい。

【0017】如何なる所定の質量／電荷比のイオンに対しても、飛行時間型分析計のドリフト領域に進入した時の初期エネルギーは、ドリフト領域のどの直線部分の端部においても、到達時間の広がりを引き起こす。しかしながら、所定の質量／電荷比を有するイオンのために、より早い（即ち、よりエネルギーが高い）イオンは、荷電粒子回折手段を介するより長い経路を取り、これによってより遅いイオンは荷電粒子回折手段を介して、より早いものよりも短い移動時間を有するであろう。この装置は、ドリフト領域の直線部分において、異なった初期イオンエネルギーにより発生した位置的な広がりを、荷電粒子回折手段における相反する効果によって相殺し、これによって二次イオンモードにおける質量解像度を増加させるように構成されている。本発明によれば、この時間集束は、幾つかの方法によって得ることができる。

【0018】最初に、ドリフト領域の屈曲部分（荷電粒子回折手段）および直線部分の相対長さは、時間集束が行なわれるように選択され得る。直線ドリフト領域は、事実上大部分が試料と荷電粒子回折手段の入口との距離で構成され、かつ典型的には荷電粒子集束手段からなるため、この距離は電子エネルギー分光計の要請によって固定される。同様に、荷電粒子回折手段の寸法は、これが高性能電子エネルギー解析器として機能する必要から決定される。したがって、本発明では、時間集束は、荷電粒子回折手段の出口と荷電粒子検出手段との間に直線ドリフト領域部分を設けることで提供される。（実際、装置の寸法を電子分光計として用いるのに最適化すると、直線ドリフト部分が短すぎる事が判った。）または、荷電粒子集束手段の物理的長さを二次イオン質量分析計モードにおいて得られる時間集束に要求されるものとし、その中に静電レンズシステムを設けて電子エネルギー分光計モードにおいて適切な操作を提供するように

することも本発明の範囲内である。残念ながら、この試みは物理的に大きな装置となる結果を招く傾向がある。第二に、そして最も好ましくは、時間集束は、電粒子回折手段と、直線ドリフト手段の少なくとも一部とを介して、異なるエネルギーを持ってイオンを移動させる手段を配設することで達成することができる。このようにして、ドリフト経路の直線および屈曲部を通過する移動時間は相互に調整され、これによって時間集束が装置の寸法を変更せずに得ることができる。したがって、本発明に係る装置において、時間集束二次イオン質量分析法は、電子エネルギー分光計としての装置の使用に対して如何なる妥協も行わずに、達成され得る。

【0019】實際上、イオンは、直線ドリフト手段の少なくとも一部をイオンが横切るのとは異なる電位で荷電粒子回折手段をバイアスすることにより、異なるエネルギーを持って、ドリフト領域の屈曲および直線部分を通して移動させることができる。典型的には、荷電粒子回折手段は2つの屈曲（一部筒状あるいは一部球状）電極を備えるであろうし、これら電極間には中央軌道が存在し、これに沿って確実に回折手段の通過エネルギーを備えた荷電粒子が移動する。このような回折手段が従来の電子エネルギー解析器として用いられる場合、解析すべき電子が発生した電位に比例して、（電極に供給される電位の調節によって）中央軌道の電位を変化させる手段を設けることは公知であるが、ドリフト領域の屈曲および直線部分が異なる電位で維持される飛行時間型質量分析計は知られていなかった。

【0020】いずれの飛行時間型質量分析計でも、二次イオンを発生させる照射手段は、イオンの集群を生成させなければならない。したがって、この装置は、試料表面に一次イオンの集群を照射し、飛行時間型解析に適した二次イオンの集群を有利させるイオンビームガンを備えていてもよい。典型的には、試料は高い正電圧（例えば+4,000ボルト）に維持され、そして接地されたエキストラクタ電極が前記試料と前記荷電粒子集束手段との間に設けられて、正電荷の二次イオンを+4keV エネルギーに加速する。これらは、次いで接地電位の直線ドリフト手段の少なくとも一部を、4keVのエネルギーを持って横断するであろう。または、試料は、その加熱および／または冷却を容易にするために接地電位に維持され、エキストラクタ電極が、正電荷の二次イオンのために-4,000ボルトに、あるいは負電荷の二次イオンのために+4,000ボルトに維持される。これは、次のドリフト領域を、接地電位ではなく、±4,000 ボルトにバイアスして、イオンが4keVのエネルギーでこれら領域を横切るようにすることが必要であるが、それにもかかわらず、ある環境下では有利である。更なる変更において、連続した一次ビームが用いられ、二次イオンの飛行を遮断しかつ必要なイオン集群を発生させるためにエキストラクタ電極の電位は切り換えられる。しかしながら、一次イオンビーム

が継続し、飛行時間型分析計にイオンが受容され得ない期間で試料表面の損傷が発生するため、この方法はあまり好ましくない。

【0021】他の二次イオン発生装置もまた使用できる。例えばレーザー脱離またはレーザーアブレーションを行なう1つ以上のレーザーを設けてもよく、また試料は中性子を被爆させてもよい。また、例えば試料の表面上の領域に向けられたレーザーで共振または非共振多重光子イオン化(resonant or non-resonant multiphoton ionization)を用いて、試料表面からスパッタされた中性分子または原子を後イオン化することも本発明の範囲内である。このようなイオン化方法で生成されたイオンは、本発明を説明する目的で二次イオンとして考えられる。

【0022】一次または二次イオンビームのゲーティング方法は、その機能に有意に影響し、注意深く選択しなければならない。飛行時間型質量分析の分野において、多くの適切な組合せ、例えば米国特許第4,912,327号に開示される一次イオンガン等が知られている。

【0023】最も好ましい態様において、本発明の荷電粒子回折手段および直線ドリフト手段は、上述したように各々、半球状の解析器と、従来の表面解析を目的とする電子エネルギー分光計の入力レンズ配列とから構成することができる。この種の装置は装置の機械的配列に対して単に最低限の変更を加えることで、組み合わせられた電子分光計および二次イオン質量分析計に変換することができる。

【0024】さらに別の対応において、本発明に係る装置は、例えば欧州特許第246841B1号明細書に教示されるように、特定範囲のエネルギーを有する電子のみからなる試料表面の電子画像を形成するよう配置できる。本発明に係る装置は、また、アパーチャ手段を設けることで、表面のエネルギー選択電子画像および質量選択二次イオン画像を形成するのに用いることができ、このアパーチャ手段はイオンおよび電子が受け取られる試料表面の範囲を限定し、この範囲を表面全体に走査させて表面のより大きな範囲の画像を作り上げる。このような「マイクロプローブ」装置は、電子エネルギー分光計および二次イオン質量分析計の両方において、公知である。

【0025】

【実施例】本発明の実施例について、添付の図面を参照して更に詳細に説明する。図1は、本発明に係る表面分析用装置の単純化した断面図であり；図2は、図1の装置の部分的拡大図であり；図3は、電子エネルギー分光器として使用される図1の装置の光学的配置の単純化した図であり；図4は、二次イオン質量分析計として使用される図1の装置の光学的配置の単純化した図である。

【0026】最初に図1を参照すると、本発明に係る装置は、試料2を照射して試料2に電子の放出を生じさせるための手段を含んでおり、単色X線源が備えられている。X線源1は、試料2の面積を照射して光電子を放出

させ、装置をX線光電子分光法(XPS)のために使用することを可能にする。X線源1は、ポンプ系(図示しない)により超高真空(10^{-8} torrより良好)に保持される球形の真空ハウジング4上のフランジ3に取り付けられている。試料2は、ハウジング4上のフランジ7に取り付けられた位置決め部材6によって支持されるホルダー5上に載置される。位置決め部材6は、装置外部の制御手段を操作することにより、試料2の表面の任意の部分进行分析できるように試料2を位置決めするのを可能にする。

【0027】試料2を照射し、これから1個または数個の二次イオン束を生じさせるための照射手段は、真空ハウジング4上のフランジ9に取り付けられた一次イオンガン8を含んでいる。ガン8は、これが一次イオン、典型的には液体金属イオン源からのGa⁺の束を発生できるようにゲートで制御され、これら一次イオン束は試料2の表面の小さい面積に集束され、これによって、その表面から飛行時間型質量分析に適する二次イオン束が放出される。図2は、試料ホルダー5の領域をより詳細に説明するもので、束として構成された二次イオンを加速するための手段を示しており、この加速手段は、エキストラクタ電極10、およびこれと試料ホルダー5および試料2との間に接続された電源11を含んでいる。好都合には、エキストラクタ電極10は接地されており、試料ホルダー5は電源11により+4kVに保持されるが、他の電圧も適当ならば使用できる。このようにして、ガン8からの一次イオン束に対応して試料2の表面から放出された二次イオン束は、エキストラクタ電極10と試料ホルダー5との間に存在する電位勾配を通して加速される。エキストラクタ電極10は、後退可能な支持部材16に取り付けられており、これを使用しないときは試料の付近から引込めることができる。表面から二次イオンの放出を生じさせるために、ガン8の代わりに、任意の好適な照射源を使用でき、例えばレーザー脱離、レーザーアブレーションまたは多光子イオン化の実験を行うためには1種または数種のレーザーを使用できることが分かるであろう。更に、負の二次イオン进行分析しようとする場合には、試料ホルダー5の電位を電源11によってエキストラクタ電極10に関して負の電位に保持することができる。

【0028】試料2の表面から放出された電子またはイオンは、全体として14で示される荷電粒子偏向手段の入口管13にフランジ15によって結合された出口管12を通過する。荷電粒子偏向手段14を通過した後、少なくとも若干の電子またはイオンは、全体として17で示される荷電粒子検出手段に達する。この手段17は、そこに入った電子またはイオンの数を表示する電気的信号を生じさせる。検出手段17は、装置を電子-エネルギー分光器として使用する場合に従来の多チャンネル検出器として役立てうる6チャンネル電子増幅器18、お

よび二次イオン質量分析器モードにおいてイオン検出器として使用されるチャンネル板検出器19、および電子エネルギー分光器として操作されるある種のモードにおける電子検出器を含んでいる。

【0029】イオンまたは電子は、試料2から、一連の電界レンズ素子20～30を通過して荷電粒子偏向手段14に伝達される。ある種の電子分光法モードに使用するために、単極磁気レンズ31も備えられている。荷電粒子偏向手段14と多チャンネル板検出器19との間には、更に三つのレンズ素子32～34も備えられている。

【0030】図3は、装置を電子分光器として使用する場合に採用しうる光学的配置の単純化した図である。試料2の表面の電子像は、電界レンズ素子20～22、磁性レンズ31、あるいは一緒に作用する電界レンズおよび磁性レンズの両方を含む第一レンズ36によって形成される。像35は、調節可能な開口37の平面内に形成され、この開口の大きさを調節して、電子が集められる試料表面の面積を決定することができる。二次電子像38は、電界レンズ素子23～25を含む第二レンズ39によって形成され、それらの間には集束角度を調節するための調節可能な開口41が設けられている。電界レンズ素子26～30を含む第三レンズ42は、電子像38からのその焦点距離に位置しており、従ってその背部焦点平面は、荷電粒子偏向手段14の入口平面43と同一平面にあり、電界レンズ素子32～34を含む第四レンズ44は、荷電粒子偏向手段14の出口平面45に関して同様に位置している。このようにして、試料表面のエネルギー濾過電子像は、チャンネル板検出器19の平面内に形成される一方で、試料の選択された面積の電子エネルギースペクトルは、出口平面45上で、チャンネル電子増幅器18（その入口はこの平面に位置している）によって同時に記録することができる。レンズ42および44を半球形分析器を含む荷電粒子偏向手段と組み合わせることにより可能にされた像形成およびスペクトル記録の結合モードは、EP246841号特許明細書で詳細に論じられているが、これは本発明の必須要件ではない。例えば、その代わりとして、電子像38が入口平面43内に形成されるようにレンズを調節し、より普通の操作モードを提供することができる。更に、普通の電子エネルギー分光器の場合のように、試料2を離れる電子を減速させて、典型的には電界レンズ素子27および後続の全ての素子を試料の電位とは異なる電位に保持し、これにより、電子が荷電粒子偏向手段を通過する前またはその間に電子の運動エネルギーを変化させることによって、荷電粒子偏向手段のエネルギー解像力を高めることができる。

【0031】荷電粒子偏向手段14は、二つの半球形電極46、47を含む普通の分析器であり、図1には概要だけが示されている。これは概念的な入口枠および出口

枠（それぞれ43、45）を有し、入口平面43を通過する電子のエネルギー分散像が出口平面45内に形成され、電子ビームが分析器に入るときの電子ビームの拡散角度を制限するための α —角度制限器48が備えられるようになっている。電極46、47は基板49から支持されており、カバー50が備えられている。分析器14には、電子分光法に普通に使用される従来型のものと異なる特色はない。図4は、二次イオン飛行時間型質量分析法に使用する場合の装置の光学的配置を示す図である。先に説明したように、試料2の表面から放出された二次イオンは、加速電極10により加速され、二次イオン像51が、電界レンズ素子20～30（これらは、図3と一致するように、図4では第一、第二および第三のレンズ36、39、42として示されている）によって、荷電粒子偏向手段14の入口平面43内に形成されるように集束される。調節可能な開口35は、ここでは集束角度決定開口として役立つ。荷電粒子偏向手段14は、ここでは二次イオン像51の像52を出口平面45内に生じさせ、第四レンズ44（電界レンズ素子32～34を含む）は、この像の焦点をはずしてチャンネル板増幅器19上に伝達するために用いられる。このように、レンズ44は検出器への損傷を最小限にするために用いられ、そうしないと、集束した二次イオン像がその表面上に形成される場合に損傷が起こることがある。二次イオンモードにチャンネル電子増幅器18を用いるのは好ましくない。なぜならば、その入口の結合構造が平らな表面を決定せず、それ故に、これらを使用すると、イオンが衝突する位置に応じて飛行時間に変動が生じるからである。

【0032】従って、飛行時間型分光器の飛行路は、第一直線ドリフト領域53、第二直線ドリフト領域54、および荷電粒子偏向手段14を含む湾曲ドリフト領域（軌道56で代表される）からなっている。

【0033】従来の飛行時間型質量分析計におけるように、エキストラクタ電極10によって加速されたイオン束は、第一および第二の直線ドリフト領域53および54の両方でのそれらの速度に従って、経時的に分離するであろう。また、エキストラクタ電極10は各束中の全てのイオンに同じ付加的な位置エネルギーを与えるので、異なる質量／電荷比を有するイオンは、経時的に分離される。先に説明したように、この分離は、任意の所定の質量／電荷比を有するイオンに関して試料2の表面上でこれらイオンが形成される時点で存在する初期位置エネルギーの拡散によってぼやける。本発明によれば、このエネルギー拡散効果は、イオンの初期速度に従って長さの異なる軌道に沿って移動するイオンの通過中に、飛行路内に荷電粒子偏向手段14を含めることによって低減される。このように、直線ドリフト路53および54の相対的長さ、および荷電粒子偏向手段の路長55を適正に選択することによって、同じ質量／電荷比を有するイ

10

20

30

40

50

オンの経時的分離（これは初期運動エネルギーが拡散するためにイオンが直線ドリフト領域を通過する間に起こる）は、イオンが荷電粒子偏向手段を通してそれらの異なる軌道に沿って移動するのに要する時間が異なることによって相殺される。簡単にいうと、最高の位置エネルギーを有するイオンは、入口平面に最も速く到達するが、その後は、これらのイオンは荷電粒子偏向手段14を通る際により大きな半径の（従ってより長い）通路を要するので、減速される。ドリフト領域53および54の相対的長さを適正に選択することにより、所定の質量／電荷比を有する全てのイオンが、チャンネル板増幅器19に同時に達するようにすることができる。

【0034】本発明によれば、この時間集束化作用は、装置の様々な部分の長さの調節によって得ることができるが、長さ53および54は、典型的には図3に示す電子分光法モードの必要条件により決められ、正確な時間集束化は、このモードに最適化した長さでは得られないようである。

【0035】結局、イオンは、荷電粒子偏向手段に入る前に、しかしそれらが直線ドリフト領域の大部分を移動した後で、加速（または必要により減速）される。この加速（または減速）は、第三レンズ42の最後の電界レンズ素子30と、後続の全ての素子（半球形電極46および47を含むが、第四レンズ44を構成する素子32～34は必ずしも含まれるとは限らない）との間で電位差を維持することによって行われる。このようにして、イオンの運動エネルギーは、荷電粒子偏向手段を通るそれらの通過に関して増大（または減少）し、このため、直線ドリフト領域53および荷電粒子偏向手段を通るそれらの飛行時間は、相対的な物理的長さが正確でない場合であっても、時間集束化を得るために調節することができる。

【0036】以下で用いられる記号は、下記に説明する意味を有する。

R_0 ：荷電粒子偏向手段14の中心軌道の半径（57）。

E_p ：荷電粒子偏向手段14の通過エネルギー。

【0037】 V_0 ：試料2に印可されるバイアス電圧。
 E_0 ：試料2から放出されるイオンのエネルギー（ $=eV_0$ ）。

E_r ：荷電粒子偏向手段14の標準のエネルギー（ $=E_0 - E_p$ ）。

$$t = \sqrt{\frac{m}{2}} \left\{ \frac{d_1}{\sqrt{E_0}} (1 + \delta)^{-1/2} + \frac{d_2}{\sqrt{E_p}} (1 + \frac{\delta E_0}{E_p})^{-1/2} + \frac{\pi R_0}{\sqrt{E_p}} (1 + \frac{\delta E_0}{E_p})^{1/2} + \sum_i \frac{d_i}{\sqrt{E_i}} (1 + \frac{\delta E_0}{E_i})^{-1/2} \right\}$$

【0048】得ようとする一次時間集束化については（前記のように）、下記のとおりである。

【0049】

【数5】

$$\left(\frac{dt}{d\delta} \right)_{\delta=0} = 0$$

【0050】微分し、 $\delta = 0$ を代入して再び整理すると、次のようになる。

* 【0038】 d_1 ：設置電位に維持される直線ドリフト領域53、54の部分、従ってイオンはエネルギー E_0 でそれらを横切る。

d_2 ：分析器減速電位に維持される直線ドリフト領域53、54の部分、従ってイオンはエネルギー $E_p = (E_0 - E_r)$ でそれらを横切る。

【0039】 d_i ：電位 V_i に維持されるレンズ内の直線ドリフト領域53、54の部分に対応する様々な長さ、イオンはこれらをエネルギー $E_i = e(V_0 - V_i)$ で横切る。

【0040】単純な関係 $E = 1/2 m v^2$ および $t = d/v$ から、上記定義の各領域を通る飛行時間は、

【0041】

【数1】

$$t = \sqrt{\frac{m}{2E}} d$$

【0042】（式中、 d は d_1 、 d_2 、 d_i または分析器のためには πR_0 と同じである）である。従って、エネルギー E_0 のイオンについて、分析器を通る全飛行時間は、下記式で与えられる。

【0043】

【数2】

$$t = \sqrt{\frac{m}{2}} \left\{ \frac{d_1}{\sqrt{E_0}} + \frac{d_2 + \pi R_0}{\sqrt{E_p}} + \sum_i \frac{d_i}{\sqrt{E_i}} \right\}$$

【0044】試料表面から放出される幾つかのイオンは、エネルギー $E = E_0 + \Delta E$ を有し、これは $E_0 (1 + \delta)$ として表すことができ、ここで $\delta = \Delta E / E_0$ である。半球形分析器について、生じた長円形路のほぼ主軸の長さ R は下記式

【0045】

【数3】

$$R = R_0 (1 + \frac{\delta E_0}{E_p})$$

【0046】により与えられること、およびこれらのイオンが分析器を通る遷移時間は $(R/R_0)^{3/2}$ に比例するであろうことを示すことができる。従って、エネルギー E のイオンが分析器を通る全飛行時間は、下記式により与えられる。

【0047】

【数4】

【0051】

【数6】

$$d_1 E_0^{-3/2} + (d_2 - 3\pi R_0) E_p^{-3/2} + \sum_i d_i E_i^{-3/2} = 0$$

【0052】この式は、任意の与えられた構成配置について一次時間集束化を達成するために要求される E_p の値（それ故に分析器の減速電位）の計算に使用できる。例えば、入口平面 43 上で表面の二次イオン像を形成するために入射レンズを用いない単純な場合には、 $d_1 = 0$ であり、この式は次のように簡略化される。

【0053】

【数7】

$$\frac{E_p}{E_0} = \left(\frac{3\pi R_0 - d_2}{d_1} \right)^{2/3}$$

【0054】実際の態様において、 $d_1 = 0.8\text{ m}$ 、 $d_2 = 0.29\text{ m}$ 、 $R_0 = 0.15\text{ m}$ 、故に $E_p = 1.25 E_0$ である。この値は、これらの寸法では湾曲ドリフト領域が直線ドリフト領域に対して大きすぎるため、イオンが分析器内へ加速されることを意味する。しかしながら他の構成配置では、イオンを加速するよりは減速する必要があであろう。

【0055】好ましい場合、減速モードに入射レンズを使用して分析器の入口スリットへイオンを集束させる場合は、 $d_1 \neq 0$ であり、 E_p / E_0 の値は典型的には減少するであろう。実際に、これらの状況における時間集束化のための最適条件は、 d_1 を正確に測定することは困難なので、実験によって見出すべきであり、前記の装置では集束化を採用する場合、 E_p / E_0 の最適値は約 1.09 であることが見出された。

【0056】電界レンズ素子 20～30、32～34、および荷電粒子偏向手段 14 の電極 46、47 の各々には、切り換え可能な電源手段 58（図 1）により、リード線 59～74 を用いて、好適な電圧が印可される。これらのリード線は、真空ハウジング内の電気フィードスルー（図示しない）を介してレンズ素子に接続されている。有利にはコンピュータ制御される電源 58 は、前記のように電子-エネルギー分光計として装置を操作するのに必要な全ての電位を供給し、必要な場合、正の二次イオン質量型分光計として操作するための逆極性の電位を供給する。電子分光法モードにおいて、電極 46、47 に供給される電位は、エネルギー分散電子像が、出口平面 45（この場合、チャンネル電子増幅器 18 の入口が照射される）において、またはチャンネル板増幅器 1

9 において形成され、これにより、ある範囲のエネルギーを有する電子だけが荷電粒子検出手段 17 に達することができるような電位である。データ処理手段 75 は、増幅器 18 および 19 からリード線 76、77 を介して信号を受け入れ、少なくとも若干の電子が試料 2 の表面から立ち去る際のエネルギーを決定することができる。

【0057】二次イオン質量分光法モードにおいて、データ処理手段 75 は、リード線 78 を介して一次イオンガン 8 をも制御し、従来の飛行時間型二次イオン質量分光計の場合のように、予定された時間的間隔で一次イオン束を発生させる。手段 75 には、一次イオン束の各々から放出された二次イオンの各々がチャンネル板検出器 19 に移動するのに要する時間を測定し、これにより、それらの質量/電荷比を与えるための手段を組み込まれている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明に係る表面分析用装置の単純化した断面図である。

【図 2】 図 2 は、図 1 の装置の部分的拡大図である。

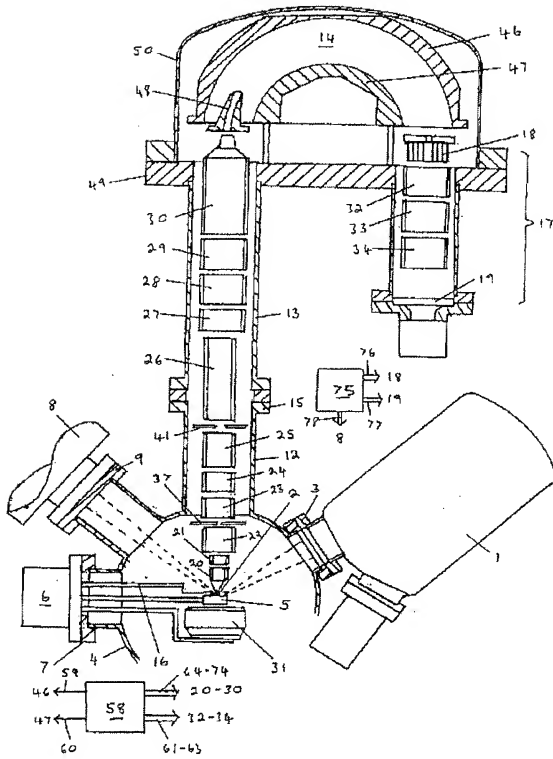
【図 3】 図 3 は、電子エネルギー分光器として使用される図 1 の装置の光学的配置の単純化した図である。

【図 4】 図 4 は、二次イオン質量分析計として使用される図 1 の装置の光学的配置の単純化した図である。

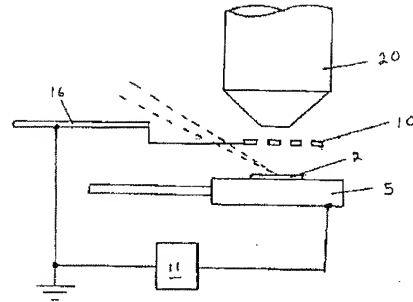
【符号の説明】

- 1 … X線源
- 2 … 試料
- 4 … 真空ハウジング
- 5 … 試料ホルダー
- 6 … 位置決め部材
- 8 … 一次イオンガン
- 10 … エキストラクタ電極
- 11 … 電源
- 14 … 荷電粒子偏向手段
- 16 … 支持部材
- 17 … 荷電粒子検出手段
- 18 … 電子増幅器
- 19 … チャンネル板検出器
- 20～30 … 電界レンズ素子
- 36 … 第一レンズ
- 39 … 第二レンズ
- 42 … 第三レンズ
- 44 … 第四レンズ
- 53 … 第一直線ドリフト領域
- 54 … 第二直線ドリフト領域

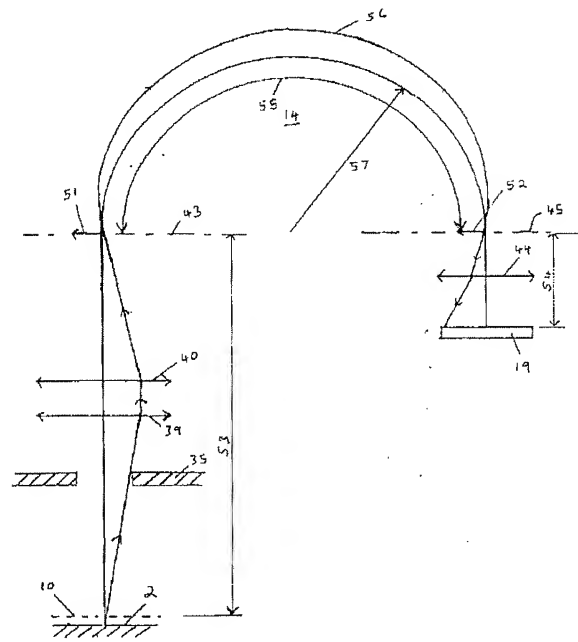
【図1】



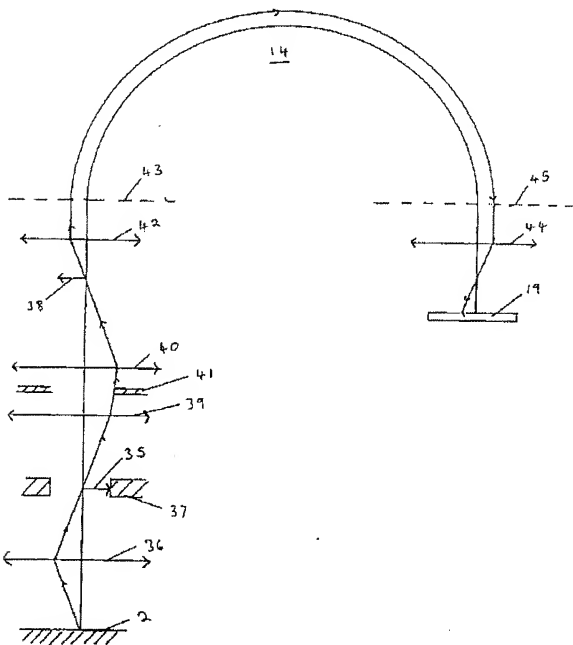
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 ブルース ジョセフ マッキントッシュ
イギリス アールエイチ19 1 イージー
ウエスト サセックス イースト グリン
スティード セント. レオナーズ パーク
133